

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2003A 000019

REG. A

DATA DI DEPOSITO

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

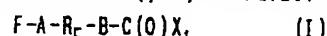
09/01/2003 A F 2675/031

D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COMPOSTI MONO-CARBONILICI (PER)FLUORURATI"

L. RIASSUNTO

Processo per la sintesi di composti mono-carbonilici (per)fluorurati aventi la seguente formula (I):



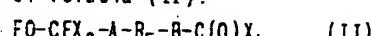
in cui

$X_1 = F, CF_3$;

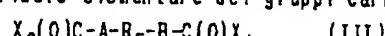
A, B uguali o diversi tra loro, sono indipendentemente gruppi (per)fluoroalchilenici o gruppi (per)fluoroossialchilenici;

R_F è $-ORf_1O-$ dove Rf_1 = perfluoroalchilene oppure $-ORf_2$ in cui Rf_2 è una catena perfluoroossialchilenica; detto processo comprendente i seguenti passaggi:

A) ottenimento del mono-ipofluorito di formula (II):

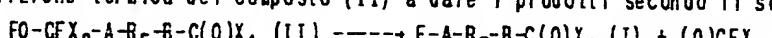


per fluorurazione parziale con fluoro elementare dei gruppi carbonilici del composto di formula (III):

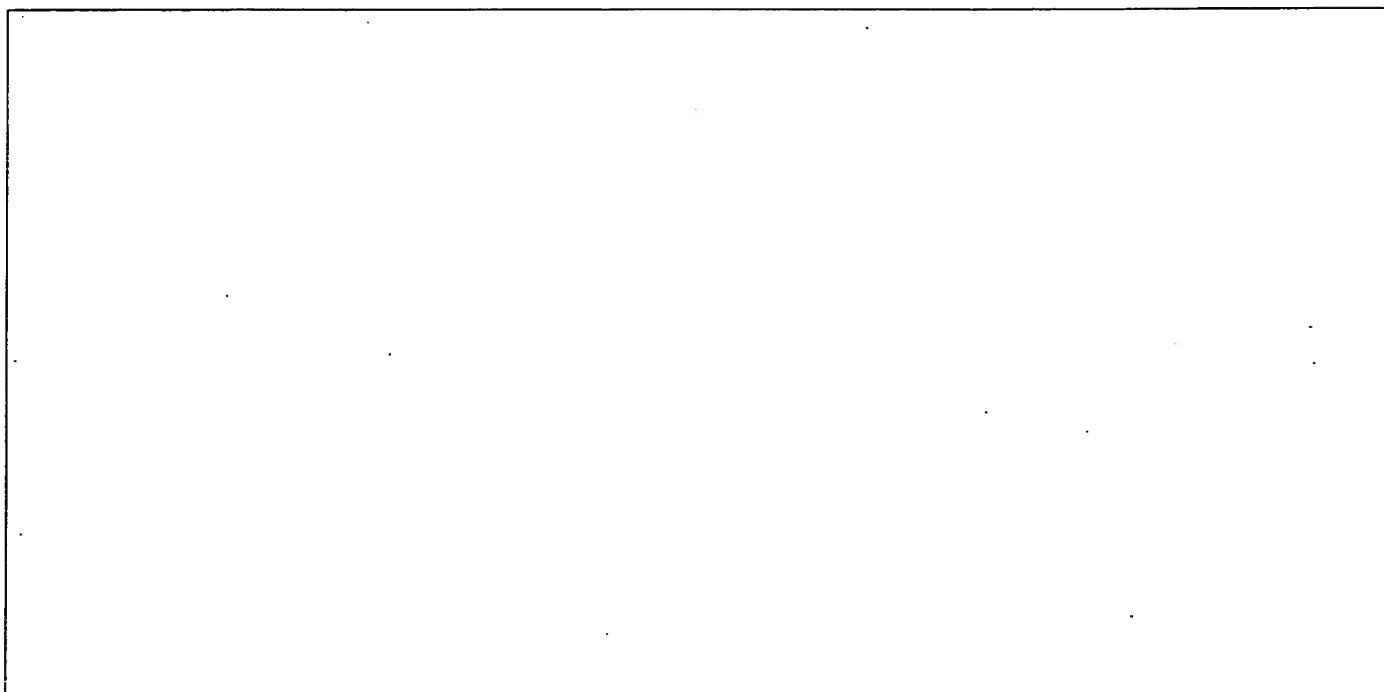


in presenza di un catalizzatore di formula $MeFy$ essendo Me un metallo alcalino o alcalino teroso, $y = 1$ oppure 2;

B) decomposizione termica del composto (II) a dare i prodotti secondo il seguente schema:



M. DISEGNO



51

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in
Milano, Via Turati, 12.

* * * * *

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di composti mono-carbonilici (per)fluorurati partendo da composti di-carbonilici (per)fluorurati.

Sono noti vari metodi di preparazione per ottenere composti (per)fluorurati monocarbonilici.

USP 3.113.967 descrive la sintesi di perfluoro-monoacil-fluoruri per condensazione tra COF_2 e perfluorolefine. Nella reazione come catalizzatori si utilizzano sali in grado di rendere disponibile lo ione fluoruro e opzionalmente si possono impiegare solventi aprotici dipolari. Questo procedimento ha lo svantaggio di essere limitato dalla necessità di disporre di fluoroolefine a basso costo. Inoltre, gli esempi del brevetto evidenziano che rese elevate vengono ottenute solamente quando si opera in presenza di solvente.

USP 3.250.808 descrive perfluoromonooacilfluoruri di formula $\text{Rf}_1\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{n_1}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ dove $n_1 = 0-100$, e il processo per la loro preparazione. Il metodo di sintesi di questo brevetto ha l'inconveniente di prevedere l'utilizzo dell'eposido del perfluoropropene (HFPO), che deve essere preventivamente preparato per ossidazione controllata del perfluoropropene. Un ulteriore inconveniente è che si deve utilizzare un

solvente aprotico dipolare allo stato anidro.

USP 6.013.795 descrive una nuova classe di composti fluoroalchilcarbonilici ramificati in alfa al carbonile. Tali composti, aventi preferibilmente almeno 8 atomi di carbonio, vengono sintetizzati partendo dai corrispondenti precursori idrogenati secondo i metodi classici di fluorurazione con F_2 , o per via elettrochimica con HF. L'inconveniente di questo processo è che nella fluorurazione si devono utilizzare elevate quantità di fluoro per mole di perfluoroacilfluoruro sintetizzato. Inoltre, in alcuni casi, ad esempio quando nel composto di partenza sono presenti atomi di ossigeno, l'acido fluoridrico che si forma durante la fluorurazione dà luogo alla decomposizione della molecola da fluorurare.

USP 3.847.978 descrive la preparazione di acilfluoruri perfluoropolieteri di formula $AO(C_3F_6O)_{mIV}(C_2F_4O)_{lIV}(CF_2O)_{nIV}-B$ dove A e B uguali o diversi possono essere: $-CF_3$, $-C(O)F$, $-CF_2C(O)F$, $-CF(CF_3)C(O)F$, $CF_3OCF(CF_3)-$. Il processo di sintesi prevede la riduzione di un polimero perfluoropolietereo lineare perossidico di formula: $A-O(C_3F_6O)_{mIV}(C_2F_4O)_{lIV}(CF_2O)_{nIV}(O)_{sIV}-B$, dove A e B hanno il significato sopra indicato. Gli esempi del brevetto indicano che il processo ha un'elevata selettività per l'ottenimento di diacilfluoruri perfluoropolieterei (gruppi acilfluoruri in entrambi i terminali A e B), mentre la selettività è scarsa per i derivati acilfluoruri monofunzionali.

EP 754.670 descrive composti mono-ipofluoriti di formula

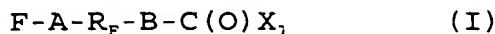
FC(O)-Rf_{III}-CF₂OF, dove Rf_{III} è una catena perfluoroalchilenica C₁-C₁₂ o perfluoroossialchilenica di peso molecolare compreso fra 100 e 2.000, e il processo per la loro preparazione. Il processo prevede la sintesi dell'ipofluorito in fase liquida, in presenza di un catalizzatore, per fluorurazione di diacil-fluoruri, a temperature comprese fra -40°C e +40°C. I catalizzatori utilizzati per questo processo sono i sali di formula generale MeF_{yv}.zvHF, in cui Me è un metallo alcalino o alcalino terroso, ad esempio KHF₂ o CSHF₂. Nel brevetto si mostra che utilizzando un catalizzatore metallo fluoruro alcalino o alcalino terroso di formula MeF_{yv} si ottengono esclusivamente bis-ipofluoriti. In particolare negli esempi di confronto del brevetto si dimostra che utilizzando nella reazione CsF o KF, operando alla temperatura di -10°C, si ottiene una miscela costituita da bis ipofluoriti e prodotti di partenza.

Era sentita l'esigenza di disporre di un processo di sintesi di composti mono-carbonilici (per)fluorurati che fosse realizzabile anche in assenza di solvente, anche in semicontinuo e in continuo, con buone rese di prodotti (per)fluorurati monocarbonilici.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato un procedimento di sintesi di composti (per)fluorurati monocarbonilici che risolve il problema tecnico sopra indicato.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un pro-

cesso per la sintesi di composti mono-carbonilici (per)fluorurati aventi la seguente formula:



in cui:

$X_1 = F, CF_3;$

A, B uguali o diversi tra loro, possono essere indipendentemente gruppi (per)fluoroalchilenici C_1-C_5 o gruppi (per)fluoroossialchilenici C_1-C_5 , lineari o ramificati, opzionalmente contenenti uno o più atomi di Cl e/o H;

R_F è scelto tra i seguenti gruppi:

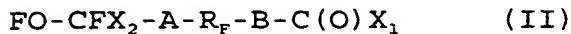
- ORf_1O - dove Rf_1 = perfluoroalchilene C_1-C_{20} ;

- ORf_2 - , in cui Rf_2 è una catena perfluoroossialchilenica contenente una o più delle seguenti unità statisticamente distribuite lungo la catena:

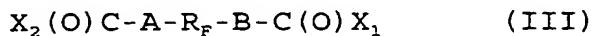
- (C_3F_6O) , scelta tra $(CF_2CF(CF_3)O)$ oppure $(CF(CF_3)CF_2O)$;
- (CFX_1O) in cui X_1 è F oppure CF_3 ;
- (C_2F_4O) ;
- $(CF_2(CF_2)_xCF_2O)$ dove x' è un intero uguale a 1 o 2;
- $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$ in cui R_4 e R_5 sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, e in cui un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilenica può essere opzionalmente sostituito con H, Cl oppure (per)fluoroalchile, avente ad esempio da 1 a 4 atomi di carbonio;

detto processo comprendente i seguenti passaggi:

A) ottenimento del mono-ipofluorito di formula:



per fluorurazione con fluoro elementare dei gruppi carbonilici del seguente composto dicarbonilico (per)fluorurato di formula:



in cui:

X_1 , R_F , A e B hanno i significati sopra indicati;

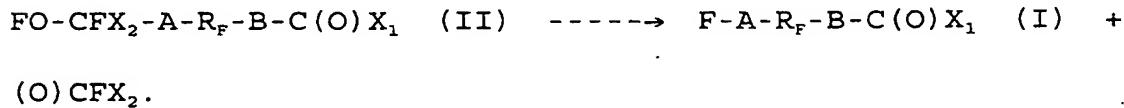
X_2 , uguale o diverso da X_1 , ha gli stessi significati di X_1 ;

in presenza di un catalizzatore a base di metallo fluoruri aventi formula MeF_y , in cui:

Me è un metallo alcalino o alcalino terroso,

$y = 1$ oppure 2;

B) decomposizione termica del mono-ipofluorito di formula (II) a dare composti (per)fluorurati mono-carbonilici (I), secondo il seguente schema:



I gruppi A e B preferiti nelle formule (I)-(III) sono scelti tra i seguenti:

$-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$,
 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$, $-\text{CF}(\text{OCF}_3)-$, $-\text{C}(\text{OCF}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_3)-$.

Preferibilmente, quando $\text{R}_F = -\text{ORF}_2-$, la catena perfluoro-

ossialchilenica Rf_2 è scelta tra le seguenti:

a') $-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n(CF_2CF(CF_3)O)_p(CF(CF_3)O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r-$,
b') $-(CF_2O)_n(CF_2CF(CF_3)O)_p(CF(CF_3)O)_q-$,
c') $-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-$,

in cui:

m è compreso tra 0 e 100, estremi inclusi,

n è compreso tra 0 e 100, estremi inclusi,

p è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

q è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

r è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

essendo $m+n+p+q+r \geq 0$ e il peso molecolare medio numerico di $-ORf_2-$ compreso tra 16 e 12.000, preferibilmente da 16 a 5.000, ancora più preferibilmente tra 60 e 1.500.

In particolare nella formula c') m e n , indipendentemente uno dall'altro, hanno i valori sopra indicati e, preferibilmente, quando m ed n sono entrambi presenti, sono tali per cui m/n varia da 0,2 a 6 con un peso molecolare medio numerico di $-ORf_2-$ compreso nei valori sopra indicati.

Il passaggio A), fluorurazione dei composti dicarbonilici (III), può essere effettuato in presenza o assenza di solventi, inerti nelle condizioni di reazione. Nel passaggio A) il rapporto molare F_2 /gruppi carbonilici del composto (III) generalmente varia da 0,05 a 0,90, preferibilmente da 0,1 a 0,80; la temperatura di reazione varia da $-80^\circ C$ a $+30^\circ C$.

Preferibilmente nel passaggio A) si opera in assenza di

solventi.

Nel passaggio A) preferibilmente i catalizzatori a base di metallo fluoruri sono scelti tra i seguenti:

- fluoruri di metalli alcalini o alcalino terrosi scelti tra i seguenti: CsF, KF, RbF, LiF, NaF, CaF₂, BaF₂, MgF₂, SrF₂;

- AgF;

detti catalizzatori possono essere utilizzati come tali, o miscelati tra loro o optionalmente supportati su materiale poroso.

Come materiale poroso di supporto si possono ad esempio utilizzare i materiali porosi reperibili in commercio e inerti nelle condizioni di reazione. Si può ad esempio citare AlF₃.

I metalli fluoruri preferiti sono CsF e KF.

Il catalizzatore può essere utilizzato per lunghi periodi nel processo secondo la presente invenzione, senza necessità di essere rigenerato.

La reazione di fluorurazione può essere condotta a pressione uguale o superiore a quella atmosferica, ad esempio fino a 5 atmosfere.

Quando nella reazione di fluorurazione si utilizzano solventi, essi sono scelti ad esempio tra i seguenti: C₃F₈, C₄F₈(ciclo), C₃F₈O(etero), C₄F₁₀O(etero), CF₃O(CF₂)₂-CF₃, CF₄, C₂F₆, perfluoropolieteri.

Inoltre si è sorprendentemente trovato che la selettività

della reazione di fluorurazione di composti dicarbonilici (per)fluorurati a dare prodotti monocarbonilici (per)fluorurati dipende sia dal catalizzatore utilizzato sia dalla temperatura di fluorurazione. Utilizzando lo stesso catalizzatore, la selettività in monoacilfluoruro (I), rispetto al diacilfluoruro (III) convertito, aumenta con la temperatura. Si vedano gli esempi.

La reazione di decomposizione termica B) dell'ipofluorito viene effettuata successivamente alla reazione di fluorurazione del composto dicarbonilico (per)fluorurato.

La temperatura della reazione di decomposizione dell'ipofluorito deve essere nell'intervallo compreso tra la temperatura T_i , a cui l'ipofluorito inizia a decomporsi con formazione di $C(O)FX_2$ come sopra definiti, e $T_i + 20^\circ C$, preferibilmente $T_i + 5^\circ C$. Il tecnico del ramo è in grado di determinare la temperatura T_i riscaldando lentamente, ad esempio con un gradiente di $1^\circ C/min.$, un campione dell'ipofluorito (II) e rilevando mediante spettroscopia IR la comparsa dei picchi corrispondenti alle specie $COFX_2$ (COF_2 , segnali a 1928 , 1944 , 1956 cm^{-1} e/o CF_3COF segnale a 1898 cm^{-1}), che indicano la decomposizione dell'ipofluorito. Si vedano gli esempi.

La temperatura a cui si effettua la reazione di decomposizione è generalmente da $0^\circ C$ a $+200^\circ C$, preferibilmente da $+40^\circ C$ a $+150^\circ C$.

Il processo dell'invenzione può essere condotto in moda-

lità discontinua, semicontinua e continua.

Nel processo secondo l'invenzione nel passaggio A), indipendentemente dalla modalità di realizzazione, la conversione del fluoro generalmente è maggiore di 90%.

La resa in terminali neutri F-A- (perfluoroalchilici o perfluoroossialchilici) della formula (I) rispetto ai terminali carbonilici convertiti, è maggiore di 90%, preferibilmente maggiore di 95%.

I procedimenti in discontinuo e in semicontinuo prevedono l'utilizzo di un unico reattore, in cui vengono effettuate la reazione di fluorurazione per ottenere l'ipofluorito e la successiva decomposizione del composto.

Nel processo in discontinuo si effettua un'unica aggiunta di fluoro alla sospensione contenente rispettivamente il catalizzatore, il prodotto di-carbonilico (per)fluorurato e il solvente opzionale.

Dopo la fluorurazione, la miscela di reazione viene riscaldata molto lentamente fino alla completa decomposizione dell'ipofluorito formato a dare terminali neutri.

Nel processo in semicontinuo il fluoro gassoso, eventualmente diluito con un gas inerte nelle condizioni di reazione, ad esempio azoto e/o elio, viene flussato alle temperature sopra indicate nella sospensione che contiene il catalizzatore e il composto di-carbonilico di formula (III). Il fluoro viene alimentato fino ad ottenere la percentuale desiderata di con-

versione dei terminali carbonilici iniziali in terminali ipofluorito.

Preferibilmente il fluoro viene alimentato suddiviso in aliquote, rispetto alla quantità totale richiesta. Dopo aver flussato l'aliquota di fluoro, la temperatura della miscela di reazione viene gradualmente innalzata per decomporre l'ipofluorito che si è formato nella fluorurazione. A questo punto la temperatura della miscela di reazione viene di nuovo abbassata al valore iniziale e si procede ad un'ulteriore fluorurazione. Il ciclo viene ripetuto fino ad ottenere la percentuale di conversione desiderata dei terminali carbonilici iniziali in terminali neutri.

Questa percentuale è compresa fra 5% e 90%, preferibilmente fra 10% e 80%.

La percentuale di conversione dei terminali carbonilici iniziali può essere ad esempio determinata mediante $^{19}\text{FNMR}$.

Nel processo in semicontinuo la reazione di fluorurazione del composto dicarbonilico (per)fluorurato e di decomposizione dell'ipofluorito vengono condotte in un unico reattore.

Al termine della decomposizione dell'ipofluorito, il prodotto di reazione viene separato dal catalizzatore e dall'eventuale solvente di reazione utilizzando metodologie note di separazione, come ad esempio filtrazione, distillazione o strippaggio in vuoto.

Il processo in continuo prevede l'utilizzo di due reattori

ri separati, il primo per la fluorurazione del composto dicarbonilico (per)fluorurato in presenza del catalizzatore metallo fluoruro, il secondo, che opera a temperatura maggiore, dove avviene la decomposizione dell'ipofluorito.

In particolare la reazione di fluorurazione può essere realizzata alimentando separatamente sul catalizzatore fluoro gassoso, eventualmente diluito con un gas inerte scelto tra quelli sopra indicati, e il composto (per)fluorurato di-carbonilico.

L'ipofluorito, in miscela con il composto di-carbonilico (per)fluorurato non reagito, viene inviato dal reattore di fluorurazione al secondo reattore dove avviene la decomposizione dell'ipofluorito.

Nel processo in continuo, alla fine del passaggio B), la miscela di reazione contenente i composti di-carbonilici non reagiti, i prodotti mono-carbonilici e quelli aventi entrambi i terminali neutri, viene continuamente prelevata dal fondo del secondo reattore ed inviata di nuovo al primo reattore di fluorurazione.

Il ciclo viene ripetuto fino ad ottenere la percentuale di conversione desiderata dei terminali carbonilici iniziali in terminali neutri.

La conversione dei terminali carbonilici iniziali è compresa nei limiti che sono stati sopra indicati per il processo in semicontinuo.

Alla fine la miscela di reazione viene raccolta nel secondo reattore e i prodotti vengono separati e purificati per distillazione.

Il processo in continuo presenta il vantaggio di controllare e contenere la concentrazione dell'ipofluorito a valori molto bassi e costanti; inoltre facilita notevolmente la separazione e purificazione finale del prodotto mono-carbonilico dal catalizzatore. Questo tipo di processo è preferito quando il catalizzatore è supportato.

Nel processo dell'invenzione si preferisce operare in assenza di solventi.

Il procedimento dell'invenzione preferibilmente viene realizzato in semicontinuo o continuo.

Con i processi dell'invenzione si può operare anche in condizioni tali che nella miscela di reazione i composti di carbonilici (per)fluorurati di formula (III) siano sostanzialmente assenti, utilizzando la minima quantità di fluoro necessaria per ottenere la conversione totale del prodotto di partenza (III).

La conversione totale del prodotto di partenza viene determinata mediante analisi GC/MS, fino alla scomparsa del prodotto di partenza.

E' chiaro che la reazione di fluorurazione può essere effettuata anche utilizzando una quantità di fluoro superiore a quella sopra definita. Tuttavia l'operare in questo modo può

comportare una riduzione delle rese. La completa conversione dei composti dicarbonilici perfluorurati di formula (III) nella miscela di reazione è particolarmente utile dal punto di vista industriale perchè permette una facile separazione dei composti monocarbonilici (per)fluorurati di formula (I) dalla miscela di reazione; per separare il composto (I) è preferibile trasformarlo nei suoi derivati funzionali, ad esempio acidi esteri od ammidi, preferibilmente esteri.

I composti di-carbonilici (per)fluorurati di partenza di formula (III) possono essere preparati per sintesi del grezzo perossidico e successiva riduzione. La sintesi del grezzo perossidico viene effettuata per polimerizzazione ossidativa di fluoroolefine, in particolare C_3F_6 e/o C_2F_4 , con ossigeno a bassa temperatura in presenza di luce U.V. o di un iniziatore radicalico, come ad esempio descritto nei brevetti GB 1.189.337, GB 1.104.482, US 3.683.027, US 3.175.378, US 5.149.842, US 5.258.110, US 5.488.181.

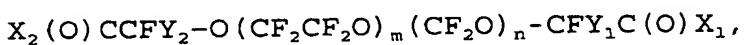
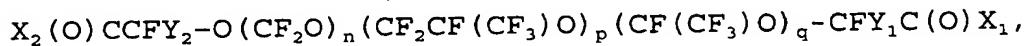
La riduzione del grezzo perossidico viene effettuata con idrogeno su opportuno catalizzatore contenente palladio a dare prodotti perfluoropolieterei di-carbonilici, ad esempio come descritto nei brevetti US 3.847.978, US 6.127.498.

Inoltre i prodotti di-carbonilici sono ottenibili per fluorurazione diretta, come descritto ad esempio nel brevetto US 5.488.142.

I catalizzatori impiegati nel processo della presente

invenzione sono noti nell'arte per la preparazione degli ipofluoriti. Si possono citare US 4.827.024, US 4.499,024, EP 754,670; Ruff J.K. et al., J. Am. Chem. Soc. 88:19 (1966), 4531-4532; Lustig et al., J. Am. Chem. Soc. 89:12 (1967), 2841-2843; Hohorst A. et al., J. Am. Chem. Soc. 89:8 (1967), 1809-1810.

I composti (per)fluorurati di-carbonilici di formula (III) preferiti per effettuare il processo dell'invenzione sono scelti tra i seguenti:



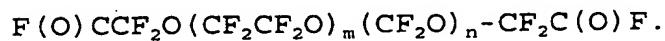
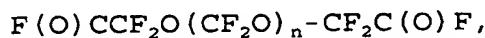
in cui:

X_1 , X_2 , uguali o diversi, sono come sopra definiti,

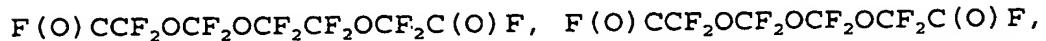
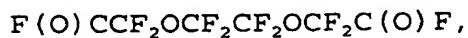
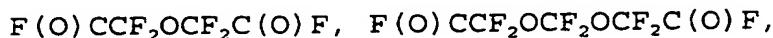
Y_1 , Y_2 , uguali o diversi, hanno il significato di X_1 ,

m , n , p , q sono come sopra definiti.

Ancor più preferiti tra i composti di formula (III) sono i seguenti:



Ulteriormente preferiti tra i composti di formula (III) sono i seguenti:



$\text{F(O)CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C(O)F}$.

I composti (per)fluorurati mono-carbonilici di formula (I) che si ottengono con il processo dell'invenzione sono preferibilmente i seguenti:

$\text{CF}_3\text{-O(CF}_2\text{O)}_n(\text{CF}_2\text{CF(CF}_3\text{)O)}_p(\text{CF(CF}_3\text{)O)}_q\text{-CF}_2\text{C(O)F}$,

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O(CF}_2\text{O)}_n(\text{CF}_2\text{CF(CF}_3\text{)O)}_p(\text{CF(CF}_3\text{)O)}_q\text{-CF(CF}_3\text{)C(O)F}$,

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O(CF}_2\text{O)}_n(\text{CF}_2\text{CF(CF}_3\text{)O)}_p(\text{CF(CF}_3\text{)O)}_q\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)F}$,

$\text{CF}_3\text{-O(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_m(\text{CF}_2\text{O)}_n\text{-CF}_2\text{C(O)F}$,

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_m(\text{CF}_2\text{O)}_n\text{-CF(CF}_3\text{)C(O)F}$,

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_m(\text{CF}_2\text{O)}_n\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)F}$,

in cui m, n, p e q sono come sopra definiti.

Ancor più preferiti sono i seguenti composti di formula (I):

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{C(O)F}$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C(O)F}$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C(O)F}$,

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C(O)F}$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C(O)F}$,

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C(O)F}$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C(O)F}$.

Sorprendentemente è stato trovato dalla Richiedente che è possibile utilizzare i catalizzatori a base di metallo fluoruri indicati sopra, ad esempio CsF e KF, per ottenere i mono-ipofluoriti di formula (II), per fluorurazione dei composti di-carbonilici (per)fluorurati di formula (III).

Questo è completamente inaspettato in quanto secondo l'arte nota sopra commentata questi catalizzatori non sono utili per ottenere monoipofluoriti (II) da composti dicarbonilici (per)fluorurati (III).

Inoltre la Richiedente ha sorprendentemente trovato che nel processo dell'invenzione è possibile decomporre in maniera controllata il monoipofluorito (II) a dare composti monocarbonilici (per)fluorurati (I), evitando sostanzialmente la formazione di sottoprodotti indesiderati.

Questo è inaspettato in quanto non vi è alcun insegnamento nell'arte nota riguardo questo specifico aspetto del processo di decomposizione dei monoipofluoriti. Infatti è noto che gli ipofluoriti, a causa della bassa energia del legame -OF, tendono a decomporre con reazioni altamente esotermiche portando alla formazione di vari sottoprodotti. Si veda ad esempio in Russian Chemical Reviews 49 (7) 1980, 668-682.

I prodotti mono-carbonilici perfluorurati sono composti importanti nell'industria chimica. I mono-acil fluoruri perfluorurati possono essere trasformati in altri gruppi funzionali quali acidi, sali, esteri, ammidi, eteri. Questi derivati trovano utili impieghi come tensioattivi o additivi, o come intermedi per la sintesi di vari derivati fluorurati.

Inoltre i monoacilfluoruri sono prodotti utili per la preparazione di perfluorovinileteri attraverso la fluorurazione ai rispettivi ipofluoriti e successiva somma a (per)fluorolefine, ad esempio $\text{CFCl}=\text{CFCl}$. Tali monomeri sono utilizzati nella sintesi di fluoroelastomeri e fluoroplastomeri.

Inoltre i mono-acil fluoruri sono utilizzati per la preparazione di perfluorodiacil-perossidi, iniziatori di polimerizzazione utili per l'ottenimento di fluoropolimeri aventi terminali perfluorurati.

I seguenti esempi non limitativi illustrano l'invenzione.

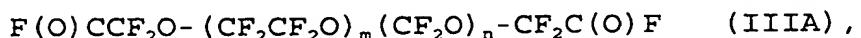
ESEMPI

ESEMPIO 1

Sintesi in discontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ per fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore CsF alla temperatura di -10°C e successiva decomposizione in situ degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore di metallo da 10 cc munito di termocoppia interna vengono caricati 1,0 g di catalizzatore CsF (Aldrich[®], titolo 99,9%), che viene essiccato per riscaldamento sotto vuoto a 200°C per due ore e successivamente fluorurato a 400 mbar (4×10^4 Pa) di fluoro alla temperatura di 150°C per 2 ore. Dopo eliminazione del fluoro residuo, vengono caricate 2 mmoli di diacilfluoruro avente formula:



PM medio numerico (MN) 620, rapporto m/n = 4,30 e con funzionalità in terminali -COF dell'1,82 e funzionalità in terminali $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ dello 0,18, determinata via NMR. Il diacilfluoruro è stato preparato come descritto nei brevetti US 5.258.110

e US 3.847.978.

Dopo raffreddamento in azoto liquido (-196°C), strippati gli eventuali prodotti incondensabili (N₂, O₂), vengono aggiunte 1,82 mmoli di fluoro e la miscela di reazione viene portata a -10°C e mantenuta a questa temperatura per 4 ore. Si raffredda a -196°C e si osserva che la conversione del fluoro è completa. La miscela di reazione viene quindi fatta rinvenire fino a -10°C senza variazione della pressione interna, che indica che gli ipofluoriti che si sono formati in queste condizioni sono stabili. Quindi la temperatura viene aumentata lentamente, con un gradiente di 1°C/min. sotto controllo di temperatura e pressione interna. Alla temperatura di circa 40°C si osserva la decomposizione degli ipofluoriti ottenuti con reazione esotermica e formazione di COF₂, come si rileva dall'analisi IR della fase gassosa. Dopo aver portato la miscela di reazione a 50°C per 1 ora per completare la decomposizione dell'ipofluorito, si raffredda a -50°C e il COF₂ prodotto nella reazione viene allontanato mediante pompa ad acqua.

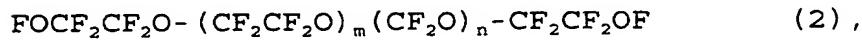
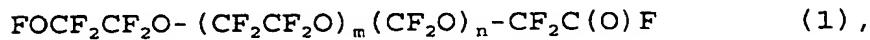
I prodotti di reazione vengono quindi recuperati in C₆F₆ e analizzati mediante analisi ¹⁹F-NMR. La conversione di terminali -COF iniziali a dare quantitativamente gruppi -OCF₃ è del 47%; la resa del fluoro alimentato è del 94%.

Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato che si formano i seguenti prodotti di reazione a) (monoacilfluoruro) e

b) (perfluoropolietere neutro) accanto ai diacilfluoruri di partenza non reagiti c) nelle seguenti percentuali molari relative, determinate per gascromatografia:

a)	$\text{CF}_3\text{O}- (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m (\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$	19%
b)	$\text{CF}_3\text{O}- (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m (\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_3$	42%
c)	$\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{O}- (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m (\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$	39%

I prodotti della reazione a) e b) sono stati ottenuti rispettivamente attraverso la sintesi dei corrispondenti mono-ipofluoriti (1) e bis-ipofluoriti (2) qui di seguito riportati:



per fluorurazione dei diacilfluoruri iniziali (IIIA) e successiva degradazione degli ipofluoriti (1) e (2), all'aumentare della temperatura, come sopra si è indicato.

La resa dei monoacilfuoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti è del 31%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti: $^{19}\text{F-NMR}$

Spettro $^{19}\text{F-NMR}$ in p.p.m. rispetto a CFCl_3 (p.p.m. = 0): 13,2 (1F $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{O}-$) ; 13,0 (1F $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) ; -51,7, -55,3 (2F $-\text{OCF}_2\text{O}-$) ; -56,2 (3F $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) ; -57,8 (3F $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{O}-$) ; -87,5 (3F $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-$) ; -88,4, -90,7 (4F $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$).

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati

ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

ESEMPIO 2

Sintesi in discontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O} - (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ per fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore CsF alla temperatura di 20°C e successiva decomposizione in situ degli ipofluoriti ottenuti

Si procede come nell'esempio 1, caricando 2 mmoli di diacilfluoruro (IIIA) ma alimentando 2,03 mmoli di fluoro. La miscela di reazione viene portata a 20°C e mantenuta a questa temperatura per 4 ore. Si raffredda a -196°C e si osserva che la conversione del fluoro è completa. La miscela di reazione viene quindi fatta rinvenire fino a temperatura ambiente senza osservare alcuna variazione della pressione interna, che indica che gli ipofluoriti che si sono formati in queste condizioni sono stabili.

La successiva reazione di decomposizione viene effettuata come nell'esempio 1.

I prodotti di reazione vengono quindi recuperati in C_6F_6 e analizzati mediante analisi ^{19}F -NMR. La conversione di terminali -COF iniziali a dare quantitativamente gruppi -OCF₃ è del 55%. La resa del fluoro alimentato è del 98%. Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato, oltre ai prodotti di partenza non reagenti c), i seguenti prodotti di reazione: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere neutro b), le cui formule

sono riportate nell'esempio 1. Le percentuali molari relative, determinate per gascromatografia, sono le seguenti: a) 41%, b) 37%, c) 22%, in cui i prodotti a) e b) si formano come descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti è 53%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti: $^{19}\text{F-NMR}$

Spettro $^{19}\text{F-NMR}$ in p.p.m. rispetto a CFCl_3 (p.p.m. = 0):

13,2 (1F $\text{F(O)CCF}_2\text{OCF}_2\text{O-}$) ; 13,0 (1F $\text{F(O)CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) ;
-51,7, -55,3 (2F $-\text{OCF}_2\text{O-}$) ; -56,2 (3F $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) ; -57,8 (3F $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{O-}$) ; -87,5 (3F $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O-}$) ; -88,4, -90,7 (4F $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) .

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

ESEMPIO 3

Sintesi in discontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O-}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C(O)F}$ per fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore KF alla temperatura di -10°C e successiva decomposizione in situ degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore di metallo da 10 cc munito di termocoppia interna vengono caricati 0,11 g di catalizzatore KF (1,89 mmoli; Aldrich[®] Chemical Co. titolo 99%), che viene attivato per riscaldamento sotto vuoto a 150°C per 3 e successivamente

fluorurato a 400 mbar (4×10^4 Pa) di fluoro alla temperatura di 100°C per 2 ore. Operando in modo identico all'esempio 1, vengono caricate 2 mmoli di diacilfluoruro (IIIA), quindi dopo raffreddamento in azoto liquido, strippati gli eventuali prodotti in condensabili (N_2 , O_2), vengono aggiunte 1,82 mmoli di fluoro e la miscela di reazione viene portata a -10°C e mantenuta a questa temperatura per 5 ore. Si raffredda a -196°C e si osserva che la conversione del fluoro è completa. La miscela di reazione viene quindi fatta rinvenire fino a temperatura ambiente senza osservare alcuna variazione della pressione interna; questo indica che gli ipofluoriti che si sono formati in queste condizioni sono stabili.

La reazione di decomposizione viene effettuata come nell'esempio 1.

I prodotti di reazione vengono quindi recuperati in C_6F_6 e analizzati mediante analisi ^{19}F -NMR. La conversione di terminali -COF iniziali a dare quantitativamente gruppi -OCF₃ è del 49%; la resa del fluoro alimentato è del 98%. Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato oltre ai prodotti di partenza non reagiti c) i seguenti prodotti di reazione: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere neutro b), le cui formule sono state riportate nell'esempio 1. Le percentuali molari relative, determinate per gascromatografia, sono le seguenti: a) 33%, b) 35%, c) 32%, in cui i prodotti a) e b) si formano come descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti è del 49%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti: $^{19}\text{F-NMR}$

Spettro $^{19}\text{F-NMR}$ in p.p.m. rispetto a CFCl_3 (p.p.m. = 0):

13,2 (1F $\text{F(O)CCF}_2\text{OCF}_2\text{O-}$) ; 13,0 (1F $\text{F(O)CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) ; -51,7, -55,3 (2F $-\text{OCF}_2\text{O-}$) ; -56,2 (3F $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) ; -57,8 (3F $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{O-}$) ; -87,5 (3F $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O-}$) ; -88,4, -90,7 (4F $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) .

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

ESEMPIO 4

Sintesi in discontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O-}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C(O)F}$ per fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore KF alla temperatura di 20°C e successiva decomposizione in situ degli ipofluoriti ottenuti

Le quantità utilizzate di catalizzatore e l'attivazione sono come descritte nell'esempio 3.

Operando in modo identico all'esempio 1, vengono caricate 2 mmoli di diacilfluoruro (IIIA) e vengono aggiunte 1,82 mmoli di fluoro. La miscela di reazione viene portata a 20°C e mantenuta a questa temperatura per 4 ore. Si raffredda a -196°C e si osserva che la conversione del fluoro è completa. La miscela di reazione viene quindi fatta rinvenire fino a

temperatura ambiente senza osservare alcuna variazione della pressione interna. Questo indica che gli ipofluoriti che si formano in queste condizioni sperimentali sono stabili.

La successiva reazione di decomposizione viene effettuata come descritto nell'esempio 1.

I prodotti di reazione vengono quindi recuperati in C_6F_6 e analizzati mediante analisi ^{19}F -NMR. La conversione di terminali -COF iniziali a dare quantitativamente gruppi -OCF₃ è del 49%; la resa del fluoro alimentato è del 98%. Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato la presenza dei diacilfluoruri di partenza non reagiti c) e la formazione dei seguenti prodotti: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere neutro b), le cui formule sono state riportate nell'esempio 1. Le percentuali molari relative, determinate per gascromatografia sono le seguenti: a) 37%, b) 33%, c) 30%, in cui i prodotti a) e b) si formano come descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfluoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri iniziali convertiti è del 53%.

I prodotti di reazione si separano per distillazione frazionata.

Caratterizzazione dei prodotti: ^{19}F -NMR

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. rispetto a $CFCl_3$ (p.p.m. = 0):
13,2 (1F $\underline{F}(O)CCF_2OCF_2O^-$) ; 13,0 (1F $\underline{F}(O)CCF_2OCF_2CF_2O^-$) ; -51,7,
-55,3 (2F $-OCF_2O^-$) ; -56,2 (3F $CF_3OCF_2CF_2O^-$) ; -57,8 (3F
 $CF_3OCF_2O^-$) ; -87,5 (3F $CF_3CF_2O^-$) ; -88,4, -90,7 (4F $-OCF_2CF_2O^-$) .

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

ESEMPIO 5

Sintesi in semicontinuo del monacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O} - (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ per fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore CsF alla temperatura di 0°C e successiva decomposizione in situ a 40°C degli ipofluoriti ottenuti

In un reattore metallico del volume di 260 cc munito di ricadere, agitatore meccanico e di termocoppia interna vengono caricati 10 g di catalizzatore CsF (Aldrich®, titolo 99,9%) che viene essicato in corrente di gas inerte alla temperatura di 200°C per due ore e successivamente fluorurato con 1 Nl/h di F_2 diluito con 1 Nl/h di He alla temperatura di 150°C per 2 ore.

Dopo eliminazione del fluoro residuo, vengono caricati 100 g (0,161 moli) di diacilfluoruro (IIIA), quindi la miscela di reazione viene portata a 0°C mediante un criostato esterno e la temperatura del ricadere in testa al reattore a -30°C per mezzo di un altro criostato esterno. Una miscela costituita da 1,0 litri/h (l/h) di fluoro elementare diluito con 1,5 litri/h di elio viene flussata per 1 ora.

Le analisi IR e GC dei gas in uscita dal reattore non mostrano alcuna formazione di COF_2 derivante dalla possibile degradazione degli ipofluoriti formati. La miscela di reazio-

ne viene quindi riscaldata molto lentamente, in controllo di temperatura mediante un bagno termostatico ad olio, fino a 40°C, temperatura alla quale si osserva la degradazione degli ipofluoriti ottenuti mediante reazione esotermica con formazione di COF₂, evidenziato dalle analisi IR e GC dei gas in uscita dal reattore.

La miscela di reazione viene portata a 50°C per 1 ora per completare la degradazione degli ipofluoriti. Terminata la degradazione, si riporta la temperatura della miscela a 0°C e si procede ad un'ulteriore fluorurazione per un'altra ora nelle condizioni precedentemente descritte con conversione di altro diacilfluoruro a ipofluorito, seguita da un successivo riscaldamento in controllo di temperatura fino a 40°C, dove si osserva nuovamente formazione di COF₂ derivante dalla degradazione degli ipofluoriti ottenuti.

Con la sequenza delle operazioni descritte viene introdotta una quantità di fluoro totale di 0,091 moli.

Terminata la reazione, i prodotti formati, separati per filtrazione dal catalizzatore, vengono analizzati mediante analisi ¹⁹F-NMR. La conversione di terminali -COF iniziali a dare quantitativamente gruppi -OCF₃ è del 30%. La resa del fluoro alimentato è del 97%.

Le analisi GC/MS e GC hanno evidenziato la presenza dei diacilfluoruri di partenza non reagiti c) e la formazione dei seguenti prodotti: monoacilfluoruro a) e perfluoropolietere

neutro b), le cui formule sono state riportate nell'esempio 1.

Le percentuali molari relative, determinate per gascromatografia sono le seguenti: a) 20%, b) 26%, c) 54%, in cui i prodotti a) e b) si formano come descritto nell'esempio 1.

La resa dei monoacilfuoruri a) calcolata rispetto ai diacilfluoruri convertiti è del 43%.

Caratterizzazione dei prodotti: $^{19}\text{F-NMR}$

Spettro $^{19}\text{F-NMR}$ in p.p.m. rispetto a CFCl_3 , (p.p.m. = 0):

13,2 (1F $\text{F(O)CCF}_2\text{OCF}_2\text{O-}$) ; 13,0 (1F $\text{F(O)CCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) ; -51,7, -55,3 (2F $-\text{OCF}_2\text{O-}$) ; -56,2 (3F $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) ; -57,8 (3F $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{O-}$) ; -87,5 (3F $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O-}$) ; -88,4, -90,7 (4F $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O-}$) .

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

ESEMPIO 6 Confronto

Sintesi in discontinuo del monoacilfluoruro

$\text{CF}_3\text{O-}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{C(O)F}$ per fluorurazione parziale dei corrispondenti diacilfluoruri su catalizzatore CsF alla temperatura di -10°C e successiva decomposizione in situ a 70°C degli ipofluoriti ottenuti.

In un reattore di metallo da 10 cc munito di termocoppia interna vengono caricati 1,0 g di catalizzatore CsF che viene attivato come descritto nell'esempio 1.

Operando in modo identico all'esempio 1, vengono caricate nel reattore 4 mmoli di diacilfluoruro (IIIA) e 3,64 mmoli di

fluoro e la miscela di reazione viene portata a -10°C e lasciata a questa temperatura per 8 ore. Si raffredda a -196°C e si osserva che la conversione del fluoro è completa. La miscela di reazione viene quindi fatta rinvenire fino a -10°C senza variazione della pressione interna. Questo indica che gli ipofluoriti che si sono formati in queste condizioni sono stabili.

Quindi il reattore contenente la miscela di reazione viene immerso in un bagno ad olio preriscaldato a 70°C e mantenuto a quella temperatura mediante un termostato esterno. Immediatamente si osserva un rapido incremento della temperatura e pressione interna al reattore dovuto alla decomposizione non controllata degli ipofluoriti ottenuti. Terminata la reazione esotermica, la miscela di reazione viene lasciata a 70°C per 1 ora. Dopo aver raffreddato la miscela di reazione a -50°C, le analisi IR e GC/Ms della fase gassosa mostrano che si è formato COF₂ in quantità rilevante e che sono presenti prodotti volatili di degradazione della struttura perfluoropolietereia iniziale, come ad esempio CF₄, C₂F₄ e residui carboniosi. Dopo eliminazione dei prodotti volatili di degradazione il grezzo di reazione viene pesato, riscontrando una perdita in peso di circa 40%.

Le condizioni utilizzate in questo esempio e i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

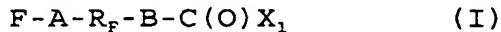
Tabella 1

Esempi 1 - 5. Riassunto delle caratteristiche e risultati ottenuti. In Tabella, a), b) e c) sono come definiti nell'es. 1. a) indica il monoacilfluoruro, b) il perfluoropolietere neutro, c) il diacilfluoruro di partenza non reagito.

es.	modo	M.W. (III)	Catal.	T _{fluor.} (°C)	T _{decomp.} (°C)	Conv. -COF -OF/-cor(iniz.) mol.	resa a) rispetto a diacilfl. reagito (a+b)	% mol. int. miscela reazione finale		
								a)	b)	c)
1	disc.	620	CSF	- 10	+ 40	47	31	94	19	42
2	disc.	620	CSF	+ 20	+ 40	55	53	98	41	37
3	disc.	620	KF	- 10	+ 40	49	49	98	33	35
4	disc.	620	KF	+ 20	+ 40	49	53	98	37	33
5	semi- cont.	620	CSF	0	+ 40	30	43	97	20	26

RIVENDICAZIONI

1. Processo di sintesi di composti mono-carbonilici (per)fluorurati aventi la seguente formula:



in cui:

$X_1 = F, CF_3;$

A, B uguali o diversi tra loro, sono indipendentemente gruppi (per)fluoroalchilenici C_1-C_5 o gruppi (per)fluoroossialchilenici C_1-C_5 , lineari o ramificati, optionalmente contenenti uno o più atomi di Cl e/o H;

R_F è scelto tra i seguenti gruppi:

- ORf_1O - dove Rf_1 = perfluoroalchilene C_1-C_{20} ;

- ORf_2- , in cui Rf_2 è una catena perfluoroossialchilenica contenente una o più delle seguenti unità statisticamente distribuite lungo la catena:

- (C_3F_6O) , scelta tra $(CF_2CF(CF_3)O)$ oppure $(CF(CF_3)CF_2O)$;

- (CFX_1O) in cui X_1 è F oppure CF_3 ;

- (C_2F_4O) ;

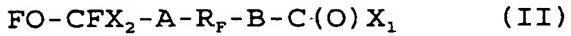
- $(CF_2(CF_2)_xCF_2O)$ dove x' è un intero uguale a 1 o 2;

- $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$ in cui R_4 e R_5 sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, e in cui un atomo di fluoro dell'unità perfluo-

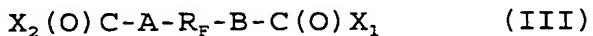
rometilenica é opzionalmente sostituito con H, Cl oppure (per)fluoroalchile, avente da 1 a 4 atomi di carbonio;

detto processo comprendente i seguenti passaggi:

A) ottenimento del mono-ipofluorito di formula:



per fluorurazione parziale con fluoro elementare dei gruppi carbonilici del seguente composto dicarbonilico (per)fluorurato di formula:



in cui:

X_1 , R_F , A e B hanno i significati sopra indicati;

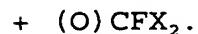
X_2 , uguale o diverso da X_1 , ha gli stessi significati di X_1 ;

in presenza di un catalizzatore a base di metallo fluoruri aventi formula MeF_y , in cui:

Me é un metallo alcalino o alcalino terroso,

$y = 1$ oppure 2,

B) decomposizione termica del mono-ipofluorito di formula (II) a dare composti (per)fluorurati mono-carbonilici (I), secondo il seguente schema:



2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui i gruppi A e

B nelle formule (I)-(III) sono scelti tra i seguenti:

-CF₂- , -CF(CF₃)-, -CF₂CF₂- , -CF₂CF₂CF₂- , -CF₂CF(CF₃)-,
-CF(CF₃)CF₂- , -CF(OCF₃)-, -C(OCF₃)₂- e -C(CF₃)(OCF₃)- .

3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui quando R_F = -ORf₂ la catena perfluoroossialchilenica Rf₂ è scelta tra le seguenti:

a') -(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_n(CF₂CF(CF₃)O)_p(CF(CF₃)O)_q(CF₂CF₂CF₂O)_r-
b') -(CF₂O)_n(CF₂CF(CF₃)O)_p(CF(CF₃)O)_q-
c') -(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_n-

in cui:

m è compreso tra 0 e 100, estremi inclusi,

n è compreso tra 0 e 100, estremi inclusi,

p è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

q è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

r è compreso tra 0 e 60, estremi inclusi,

essendo m+n+p+q+r ≥ 0 e il peso molecolare medio numerico di -ORf₂ compreso tra 16 e 12.000, preferibilmente da 16 a 5.000, ancora più preferibilmente tra 60 e 1.500.

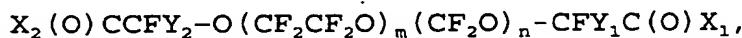
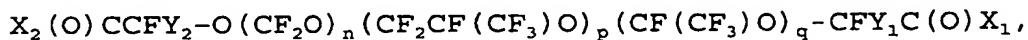
4. Processo secondo la rivendicazione 3, in cui nella formula c'), quando m e n sono entrambi presenti, m/n varia da 0,2 a 6 e il peso molecolare medio numerico di -ORf₂ è compreso nei valori indicati nella rivendicazione 2.

5. Processo secondo le rivendicazioni 1-4, in cui il passaggio A) viene effettuato in presenza o assenza di solventi.

6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5, in cui nel passaggio A) il rapporto molare F_2 /gruppi carbonilici del composto (III) varia da 0,05 a 0,90, preferibilmente da 0,1 a 0,80; la temperatura di reazione varia da -80°C a +30°C.
7. Processo secondo le rivendicazioni 1-6, in cui nel passaggio A) si opera in assenza di solventi.
8. Processo secondo le rivendicazioni 1-7, in cui nel passaggio A) i catalizzatori a base di metallo fluoruri sono scelti tra i seguenti:
 - fluoruri di metalli alcalini o alcalino terrosi scelti tra i seguenti: CsF , KF , RbF , LiF , NaF , CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , SrF_2 ;
 - AgF ;detti catalizzatori essendo utilizzati come tali, o miscelati tra loro o optionalmente supportati su materiale poroso.
9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, in cui i metalli fluoruri preferiti sono CsF e KF .
10. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-9, in cui la reazione di decomposizione termica B) dell'ipofluorito viene effettuata successivamente alla reazione di fluorurazione del composto dicarbonilico (per)fluorurato.
11. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-10, in cui la temperatura di decomposizione dell'ipofluorito è nell'in-

tervallo compreso tra la temperatura T_i , a cui l'ipofluorito di formula (II) inizia a decomporsi con formazione dei composti $C(O)FX_2$ come sopra definiti, e $T_i + 20^\circ C$.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la temperatura a cui si effettua la reazione di decomposizione è da $0^\circ C$ a $+200^\circ C$, preferibilmente da $+40^\circ C$ a $+150^\circ C$.
13. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-12, condotto in modalità discontinua, semicontinua e continua.
14. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-13, in cui nel passaggio A) la conversione del fluoro è maggiore di 90%.
15. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-14, in cui i composti (per)fluorurati di-carbonilici di formula (III) sono scelti tra i seguenti:



in cui:

X_1 , X_2 , uguali o diversi, sono come sopra definiti,

Y_1 , Y_2 , uguali o diversi, hanno il significato di X_1 ,

m , n , p , q sono come sopra definiti.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui i composti di formula (III) sono scelti tra i seguenti:



17. Procedimento secondo le rivendicazioni 15-16, in cui i composti di formula (III) sono i seguenti:

F (O) CCF₂OCF₂C (O) F, F (O) CCF₂OCF₂OCF₂C (O) F,
F (O) CCF₂OCF₂CF₂OCF₂C (O) F,
F (O) CCF₂OCF₂OCF₂CF₂OCF₂C (O) F, F (O) CCF₂OCF₂OCF₂C (O) F,
F (O) CCF₂OCF₂CF₂OCF₂CF₂OCF₂C (O) F.

Milano, - 9 GEN. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

